



UTILIZZO DI TECNICHE INNOVATIVE PER LA TRANSESTERIFICAZIONE DI OLI VEGETALI

G. Riva, G. Toscano, E. Foppa Pedretti, D. Duca

Dipartimento di Scienze Alimentari, agroIngegneristiche, Fisiche, Economiche e del Territorio,
Università Politecnica delle Marche

SOMMARIO

Alla luce delle recenti direttive europee, l'utilizzo di biocarburanti risulta essere un argomento di grande interesse e attualità. In particolare, il biodiesel riveste un ruolo importante perché è un combustibile già disponibile e normato. Uno degli aspetti del processo di produzione più importanti è la massimizzazione delle superfici di contatto tra i reagenti. Attualmente si ricorre a sistemi discontinui agitati meccanicamente contraddistinti, tuttavia, da efficienze di mescolamento limitate. Tra le tecniche alternative indicate in letteratura, l'impiego degli ultrasuoni (Us) come sistema per aumentare l'intensità di mescolamento sembrerebbe tra i più interessanti. Sulla base di questa indicazione è stato realizzato su piccola scala un apparato sperimentale di produzione di biodiesel integrato con un sistema ad Us con configurazioni modulabili. Il dimensionamento del sistema e la scelta degli input energetici sono stati definiti in modo da rendere possibile un successivo trasferimento dei risultati su scala reale. Le prestazioni del sistema sono state valutate in termini di velocità di conversione dell'olio in biodiesel facendo ricorso alle analisi dei prodotti mediante la metodica EN 14105. In generale, l'efficienza degli Us è risultata molto condizionata dalla concentrazione residua dei trigliceridi. Nell'ottica dell'ottenimento di conversioni in linea con la EN 14214, che prevede un livello massimo di trigliceridi residui dello 0,2%, si sono ottenute riduzioni del tempo di reazione di circa il 20%. Nel caso di livelli di conversione meno restrittivi, come un biodiesel al 3,0% di trigliceridi, tali riduzioni sono risultate di circa il 50%.

Parole chiave: biodiesel, ultrasuoni.

1 INTRODUZIONE

La transesterificazione degli oli vegetali si basa sulla reazione dei trigliceridi con un alcol in presenza di un catalizzatore acido o basico con la produzione di una miscela di esteri di acidi grassi e glicerolo. Per completare la reazione dal punto di vista stechiometrico, è necessario un rapporto molare tra alcol e trigliceride di 3:1. Dato che la transesterificazione è una reazione di equilibrio, viene usato un eccesso di alcol per spostare la reazione verso la formazione di esteri.

Molti studi sono stati condotti per diminuire i costi di produzione, impiegando, ad esempio, oli usati, diversi catalizzatori, reattori a letto fisso e i processi continui. Come catalizzatori, i più studiati sono NaOH e KOH, in quanto sono utilizzati comunemente per produzioni su scala industriale.

La reazione è contraddistinta da una prima fase lenta, una seconda fase veloce, un rallentamento fino ad un equilibrio finale. Queste tre diverse fasi sono state osservate in precedenza in altri lavori (Noureddini & Zhu, 1997). Il processo di alcolisi è condizionato da molti fattori, ma i più importanti sono: la tipologia e la concentrazione del catalizzatore, il tipo di alcol, il rapporto molare alcol:olio, la temperatura di reazione, la presenza di acidi grassi liberi, il contenuto di acqua e l'intensità di agitazione (Ma & Hanna, 1999, Schuchardt *et al.*, 1998). I trigliceridi e gli alcoli non sono completamente miscibili così la reazione avviene essenzialmente all'interfaccia tra le due fasi con un processo molto lento. Il trasferimento di massa dei trigliceridi dalla fase olio verso l'interfaccia olio-metanolo è quindi un aspetto critico che limita la velocità della reazione. Di conseguenza, l'intensità di agitazione risulta essere un parametro di particolare importanza. Attualmente, il processo utilizzato in molti impianti industriali è basato su rimescolamento e riscaldamento.

L'irradiazione ultrasonica a bassa frequenza è ampiamente usata nell'industria per emulsionare liquidi immiscibili. L'ultrasuono è il risultato del processo di propagazione delle onde di compressione (e rarefazione) con frequenze oltre l'udibile umano con associate lunghezze d'onda acustiche nei liquidi di circa 100-0,15 mm. Queste lunghezze d'onda non sono sulla scala delle dimensioni molecolari. Al contrario, gli effetti chimici degli *Us* derivano da numerosi fenomeni acustici non lineari tra i quali la cavitazione è il più importante. Quando il suono passa attraverso un liquido si generano onde di espansione (pressione negativa) e compressione (pressione positiva). Questo causa la crescita e il collasso di bolle (sature di vapore sia di solvente che di soluto e di gas precedentemente dissolti). Ad alte intensità ultrasoniche le piccole cavità possono crescere rapidamente per effetti inerziali e alcune possono raggiungere dimensioni che le rendono instabili fino a farle collassare violentemente. Questo processo può eliminare il confine tra le fasi e può aumentare i tassi di trasporto di massa causando l'emulsione attraverso getti ultrasonici che fanno scontrare i due liquidi (Mason, 1991). Tale proprietà è nota come effetto del getto liquido. La cavitazione, quindi, è un metodo molto efficace per concentrare l'energia diffusa del suono in una forma utilizzabile chimicamente. Altro effetto degli *Us* è l'acoustic streaming mixing, nel quale un flusso macroscopico viene indotto nel liquido grazie all'assorbimento delle onde sonore da parte del mezzo reattivo (Colucci *et al.*, 2005).

Lavori precedenti (Stavarache *et al.*, 2005) mostrano che usando gli *Us*, i problemi legati all'efficienza di mescolamento possono essere superati. Lavori riguardanti la transesterificazione in continuo degli oli vegetali mediante *Us* hanno suggerito che gli *Us* potrebbero rimpiazzare con successo il metodo convenzionale basato sul mescolamento-riscaldamento, determinando velocità di reazione nella fase iniziale di 3-5 volte più alte di quelle riportate in letteratura nel caso dell'agitazione meccanica. Purtroppo, molti dei lavori svolti sull'impiego degli *Us* non permettono un diretto trasferimento dei risultati su scala industriale.

Nella fase finale di reazione, la reazione di metanolisi diviene sempre più lenta, fino al raggiungimento di un equilibrio, nonostante l'aumento dell'area interfacciale. La diminuzione della velocità del processo è dovuta alla diminuzione della concentrazione

di metanolo e dall'aumento delle concentrazioni di glicerina ed esteri (Stamenkovic *et al.*, 2007). Non si trovano lavori sull'effetto degli *Us* su tale fase finale della reazione.

Scopo di questa ricerca è di valutare gli effetti dei principali parametri operativi sul processo studiato e di ottimizzare l'uso di un sistema di transesterificazione basato su *Us* nell'ottica di possibili trasferimenti del processo su scala industriale. Nello specifico, sono state prese in ipotesi diverse configurazioni operative del sistema, in particolare quella combinata costituita dall'integrazione del sistema ad *Us* con quello tradizionale di tipo meccanico. Inoltre, si è focalizzata l'attenzione sull'effetto delle onde ultrasoniche sull'ultima fase di reazione, meno studiata in letteratura.

2 MATERIALI E METODI

2.1 Descrizione del reattore sperimentale

Presso il Laboratorio Biomasse della Sezione di Agroingegneria e Territorio del Dipartimento SAIFET dell'Università Politecnica delle Marche è stato realizzato un impianto sperimentale (Figura 1) per la produzione di biodiesel con l'utilizzo integrato di agitazione convenzionale e *Us*.

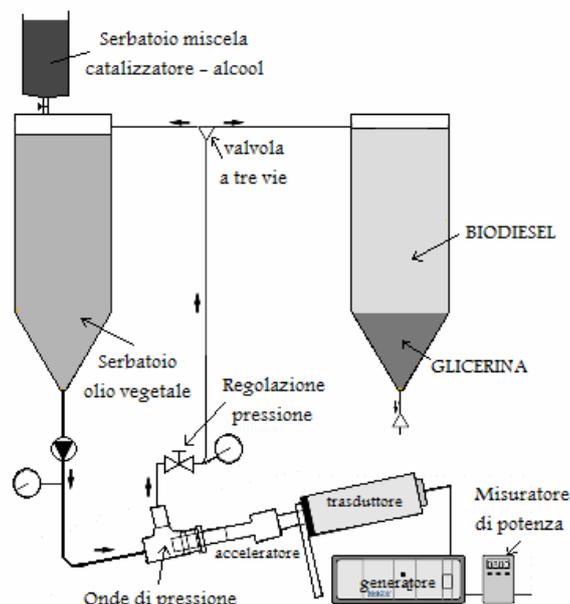


Figura 1. Schema semplificato dell'impianto sperimentale di produzione di biodiesel con *Us*.

Tale impianto è finalizzato all'acquisizione delle variabili di processo, alla valutazione dei risultati ottenibili in termini di velocità di processo e al loro impiego per l'eventuale dimensionamento di un impianto su scala industriale. Il sistema prevede la possibilità di operare sia in discontinuo che in continuo. Gli elementi principali che lo costituiscono sono:

- due reattori della capacità massima teorica di 10 litri ciascuno;
- caldaia utilizzata per riscaldare il reattore;
- pompa ad ingranaggi a portata variabile per effettuare il ricircolo dei reagenti;
- serie di valvole per regolare la pressione ed il ricircolo dei prodotti;
- sistemi di prelievo;
- sistema per il recupero dell'alcol mediante condensazione a ricadere;
- cella di sonicazione posizionata sul circuito, nella quale si inserisce il sistema ad *Us*;
- sistema ad *Us* UIP1000hd prodotto dalla Hielscher Ultrasonics GmbH;
- sistema di misurazione della potenza assorbita dal sistema ad *Us*.

Il sistema è in grado di eseguire un ciclo completo di reazione in batch per un tempo prestabilito dall'operatore. In alternativa è possibile effettuare prove in continuo utilizzando entrambi i reattori.

2.2 Descrizione del sistema ad ultrasuoni

Il sistema UIP1000hd è costituito essenzialmente da quattro componenti:

- generatore: parte elettrica del sistema;
- trasduttore: trasforma la potenza elettrica in oscillazioni meccaniche;
- acceleratore/riduttore: parte meccanica opzionale che amplifica o riduce le oscillazioni;
- sonicator: parte meccanica che trasferisce le oscillazioni al fluido da trattare.

Il generatore trasforma l'energia prelevata dalla rete (50 Hz) in energia ad alta frequenza, nel nostro caso 20 kHz. Il potenziometro consente di variare la potenza assorbita da un minimo che dipende dalla geometria della linea e dalle condizioni operative, ad un massimo di 1000 W.

Il trasduttore produce oscillazioni meccaniche longitudinali con una frequenza di 20 kHz (per effetto piezoelettrico inverso), che vengono trasmesse ad un elemento cilindrico dotato di bullone terminale filettato, entrambi in titanio. Ad esso possono essere connessi diversi elementi ma, in ogni caso, la frequenza delle oscillazioni non può essere modificata. Tra trasduttore e sonicator può essere inserito un elemento meccanico intermedio che, a seconda della sua geometria e del verso di inserimento, determina un aumento o una riduzione dell'ampiezza di oscillazione. L'ultima parte del sistema è costituita dal sonicator che trasmette le oscillazioni al fluido e ne aumenta l'ampiezza in rapporto alla superficie dell'area frontale. Nel presente lavoro sono stati impiegati quattro differenti sonicatori. Per aumentare l'intensità di sonicazione, mantenendo inalterate frequenza e ampiezza delle oscillazioni, si può aumentare la pressione del fluido trattato.

2.3 Piano sperimentale

Per rendere i risultati confrontabili tutte le prove sono state svolte impiegando sempre le stesse quantità di olio di soia raffinato (4000 g), metanolo (800 g, quantitativo tale da ottenere il rapporto ottimale alcol:olio di 6:1) e, come catalizzatore, metossido di sodio (24 g, lo 0,6% del peso dell'olio, indicato in letteratura scientifica come

quantitativo ottimale di catalizzatore per la transesterificazione dell'olio raffinato). La temperatura di reazione è stata mantenuta costante a 60° C. I prelievi dei campioni da analizzare per valutare la velocità di conversione sono stati sempre effettuati a distanza di tempo (t_c) 20, 40, 60, 120 e 180 minuti dall'immissione della miscela alcol-catalizzatore nel reattore.

I parametri operativi che sono stati variati nel corso della sperimentazione sono stati:

- geometria del sistema di ricircolo e dell'accoppiamento con il sistema a Us ;
- dimensioni del sonificatore (quattro aree frontali differenti: 12,5; 9,0; 3,8; 2,2 cm^2);
- potenza impiegata dal sistema a Us (tra 110 e 560 W);
- pressione del circuito (due livelli: 0, 0,1 MPa);
- portata della pompa di ricircolo (tra 0,8 e 4,0 $dm^3/minuto$).

Inizialmente sono state svolte delle prove per verificare il funzionamento del sistema sperimentale e del sistema a Us .

La scelta delle prove da effettuare successivamente è stata influenzata dall'obiettivo di migliorare le performance del sistema a Us e quindi dell'intero processo di produzione senza variare il livello di turbolenza dovuto al ricircolo del fluido. Nel dettaglio, sono state quindi eseguite sette prove (Tabella 1) utilizzando una cella di sonicazione il solo raccordo a T di connessione tra il sistema a Us e il circuito (fase A).

PROVA	SONIFICATORE	AREA (cm^2)	POTENZA (W)	PRESSIONE (MPa)
A0	No	-	-	-
A1	Si	12,5	240	0
A2	Si	12,5	420	0,1
A3	Si	9,0	320	0
A4	Si	9,0	560	0,1
A5	Si	3,8	320	0
A6	Si	2,2	510	0

Tabella 1. Parametri più importanti relativi alle prove della fase A.

Tali test sono stati tutti condotti alla massima portata consentita dalla pompa (4,0 $dm^3/minuto$), variando esclusivamente i parametri operativi incidenti direttamente sulla sonicazione:

- potenza assorbita dal generatore;
- pressione della camera di sonicazione;
- tipologia di sonificatore.

In questo modo le differenze di conversione ottenute in queste prove sono da ascrivere esclusivamente alla modalità d'impiego di tale tecnologia.

In seguito, con l'analisi di immagini di test di sonicazione in vetro, si è constatato che la zona turbolenta è concentrata in un cilindro di dimensioni minori rispetto a quelle del sonificatore del sistema a Us . Pertanto, in sostituzione della cella a "T", è stato realizzato un sistema a "manicotto" connesso al circuito, per migliorare l'interazione tra fluido e

onde di sonicazione, dirigendo il flusso direttamente nella zona caratterizzata da intensa turbolenza. Gli schemi delle due tipologie di celle di sonicazione impiegate sono riportati in Figura 2.

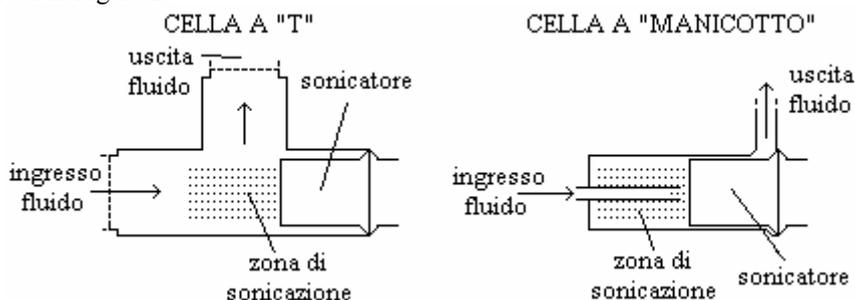


Figura 2. Schemi semplificati delle due tipologie di celle di sonicazione impiegate nel lavoro.

Sono state quindi condotte nuove prove (fase B) impiegando questo sistema. In particolare, con la cella a “manicotto”, sono state effettuate due prove, una con l’utilizzo degli U_s e l’altra senza il loro ausilio, per poter operare un confronto. In seguito si è svolta una prova impiegando gli U_s solo per i primi 20 minuti e continuando con agitazione convenzionale.

I parametri operativi sono stati scelti in modo da ottenere un rapporto tra portata della pompa di ricircolo e volume di fluido trattato, paragonabile a quello di un impianto su scala reale. Più precisamente i valori scelti hanno determinato 8,9 ricambi orari nel reattore, confrontabili con i 5 dell’impianto reale preso a riferimento. Non si è potuto scendere ulteriormente per limiti tecnici relativi alla pompa di ricircolo. Per lo stesso principio si è scelto di utilizzare la potenza minima impiegabile dal generatore e da noi misurabile (110 W). Il sonicatore utilizzato è stato quello più piccolo prodotto dalla Hielscher, ulteriormente ridotto presso il laboratorio. Il suo diametro finale è risultato di 16,8 mm per un’area frontale di 2,2 cm². Per compensare la diminuzione di velocità all’interno delle tubature e la conseguente diminuzione delle turbolenze, si è sostituita una parte del circuito con un tubo d’acciaio di 6 mm di diametro. In questo modo inoltre si è potuto immettere il fluido nella zona della cella di sonicazione maggiormente interessata dal fenomeno della cavitazione. Parallelamente alla prova svolta con gli U_s sono stati effettuati due prelievi dopo 10 e 20 minuti e i due campioni sono stati immediatamente inseriti in un bagno termostato a 60° C per un’ora, in modo da simulare un processo in continuo e confrontarlo con quello discontinuo. In Tabella 2 sono riportati i parametri relativi ai test della fase B.

PROVA	SONICATORE	AREA (cm ²)	POTENZA (W)	PRESSIONE (MPa)	TEMPO U_s (min)	DURATA (min)
B0	No	-	-	-	-	180
B1	Si	2,2	110	0	180	180
B2	Si	2,2	110	0	20	180
B3	Si	2,2	110	0	10	10+60
B4	Si	2,2	110	0	20	20+60

Tabella 2. Parametri più importanti relativi alle prove della fase B.

2.4 Trattamento e analisi dei campioni

Ogni campione prelevato durante la prova è stato addizionato di acido acetico per neutralizzare il catalizzatore al fine di bloccare la reazione, quindi è stato immediatamente centrifugato per separare esteri e glicerina. In seguito il campione di esteri è stato sottoposto ad un processo di preparazione che ne ha reso possibile l'analisi gascromatografica del contenuto residuo di monogliceridi, digliceridi e trigliceridi secondo la metodica EN 14105, impiegando un gascromatografo dotato di iniettore di tipo "on column", rivelatore FID (rivelatore a ionizzazione di fiamma) e una colonna specifica per questo tipo di analisi (apolare e resistente fino a 400° C).

3 RISULTATI

3.1 Introduzione

I risultati ottenuti nel corso del lavoro sono stati suddivisi in due parti principali:

- prove svolte con la cella di sonicazione a "T" (fase A);
- prove svolte con cella di sonicazione a "manicotto" (fase B).

Per ogni ciclo di prove sono riportate le tabelle relative alle analisi effettuate sul contenuto residuo di mono-, di- e trigliceridi. Per chiarezza e motivi di spazio però, le osservazioni sulla velocità di conversione dell'olio in biodiesel prendono in considerazione il solo contenuto residuo di trigliceridi (di seguito indicato con TG), da solo già molto indicativo del grado di conversione. Quando i TG scendono al di sotto dello 0,20%, infatti, il biodiesel risulta rientrare nei parametri previsti nella EN 14214 anche per quanto riguarda monogliceridi e digliceridi o comunque i valori di questi ultimi non si discostano di molto dai limiti indicati nella normativa.

3.2 Prove svolte con cella di sonicazione a "T"

Tutti i dati raccolti sono riportati in Tabella 3.

t _c (min)	A0			A1			A2			A3		
	MG (%)	DG (%)	TG (%)	MG (%)	DG (%)	TG (%)	MG (%)	DG (%)	TG (%)	MG (%)	DG (%)	TG (%)
20	2,19	3,31	5,60	1,55	1,82	2,77	1,03	1,34	2,07	1,26	1,53	2,63
40	1,50	1,69	2,48	1,08	1,12	1,84	0,81	0,79	1,13	0,83	0,82	1,36
60	0,93	0,87	1,51	0,86	0,73	0,98	0,89	0,96	0,84	0,64	0,48	0,72
120	0,69	0,34	0,44	0,67	0,34	0,26	0,55	0,27	0,26	0,70	0,24	0,15
180	0,71	0,20	0,19	0,71	0,18	0,15	0,50	0,18	0,11	0,51	0,12	0,10
t _c (min)	A4			A5			A6					
	MG (%)	DG (%)	TG (%)	MG (%)	DG (%)	TG (%)	MG (%)	DG (%)	TG (%)			
20	1,26	1,53	2,63	1,39	1,49	2,54	0,86	1,14	2,08			
40	0,83	0,82	1,36	0,97	0,90	1,56	0,68	0,73	1,17			
60	0,64	0,48	0,72	0,84	0,56	0,77	0,58	0,43	0,51			
120	0,70	0,24	0,15	0,74	0,32	0,21	0,48	0,27	0,20			
180	0,51	0,12	0,10	0,70	0,23	0,12	0,40	0,21	0,10			

Tabella 3. Risultati delle prove svolte con la cella di sonicazione a "T".

Tutte le prove sono state condotte alla massima portata della pompa di ricircolo, incentrando l'attenzione sul confronto tra diversi sonicatori. Visti i risultati si è infine svolta una prova (A6) inserendo nel raccordo a "T" un inserto cilindrico cavo da noi prodotto, per ridurre il volume della cella e verificare se le conclusioni cui si era giunti sulla necessità di ridurre al minimo il volume fossero corrette. Dall'analisi dei risultati emerge una generale accelerazione del processo, semplicemente dal confronto tra le prove svolte con l'utilizzo di U_s e quelle che impiegano la sola agitazione convenzionale.

Analizzando l'andamento dei trigliceridi si nota come tutte le prove svolte in pressione (A2, A4, A6) presentino già dopo 20 minuti delle conversioni sempre migliori (trigliceridi residui circa 2,0% contro 2,6%) rispetto a quelle svolte senza mandare in pressione il circuito (A1, A3, A5). Dopo circa 60 minuti tali differenze tendono a scomparire mostrando un comportamento simile fino al termine della prova. E' da sottolineare inoltre che le prove svolte in pressione (0,1 MPa) hanno determinato, a parità di sonificatore utilizzato, un assorbimento del sistema a U_s maggiore del 40% rispetto alle prove svolte senza pressione. Le differenze tra sonicatori diversi non appaiono così nette. Quello di area 9,0 cm² ha dato risultati migliori (A1, A2) rispetto a quello di area 12,5 cm² (A3, A4), mentre il più piccolo (3,5 cm²), utilizzando la stessa cella di sonicazione (A5), ha dato risultati intermedi. Tale comportamento suggerisce che un parametro fondamentale per utilizzare gli U_s sia il corretto dimensionamento della cella di sonicazione in rapporto alle dimensioni del sonificatore impiegato. In effetti, il sistema utilizzato nella prova A6, mostra la migliore velocità di conversione ottenuta dopo 60 minuti rispetto a tutte le altre prove effettuate. Nonostante tale risultato confermi l'ipotesi precedentemente espressa, anche in questa prova, i livelli previsti dalla EN 14214 per i trigliceridi (0,20%) vengono raggiunti sempre in circa 120 minuti.

3.3 Prove svolte con cella di sonicazione a "manicotto"

I risultati ottenuti nel corso delle prove svolte nell'ambito della fase B sono riportati in Tabella 4.

t_c	B0			B1			B2		
	MG	DG	TG	MG	DG	TG	MG	DG	TG
(min)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
20	1,85	2,86	4,58	1,05	1,59	2,73	1,02	1,60	2,75
40	0,72	0,91	1,51	0,65	0,67	0,97	0,88	0,89	1,38
60	0,62	0,51	0,69	0,56	0,35	0,47	0,62	0,63	0,75
120	0,45	0,22	0,20	0,42	0,17	0,13	0,53	0,24	0,20
180	0,42	0,17	0,09	0,39	0,08	0,04	0,43	0,20	0,10
t_c	B3			B4					
	MG	DG	TG	MG	DG	TG			
(min)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)			
70	4,41	7,37	11,3	-	-	-			
80	-	-	-	1,03	1,10	1,60			

Tabella 4. Risultati delle prove svolte con la cella a "manicotto".

Come si può osservare dai risultati, la sostituzione della prima parte del circuito con

il tubo da 6 mm e la sostituzione del raccordo a “T” con la cella a “manicotto” ha portato ad una velocizzazione del processo a prescindere dall’utilizzo degli *Us* (basti confrontare B0 con A0).

I livelli di conversione richiesti dalla EN 14214 vengono raggiunti in circa 120 minuti nella prova senza *Us* (B0) e in circa 95-100 minuti in quella in cui sono stati impiegati per tutta la durata della prova (B1). Di conseguenza il tempo che sarebbe possibile guadagnare con le impostazioni utilizzate è di circa il 20% del totale.

La prova svolta impiegando gli *Us* solo per i primi 20 minuti e continuando con l’agitazione convenzionale ha messo in luce un comportamento particolare, ma in parte prevedibile. La mancata velocizzazione globale del processo è probabilmente dovuta all’aumento del grado di dispersione della glicerina.

Osservando i risultati ottenuti nelle prove di simulazione di processo continuo (B3 e B4) si può notare come, dopo 80 minuti complessivi (20 *Us* + 60 in bagno termostato) il campione presenta ancora un contenuto in trigliceridi di 1,60%, nettamente più alto rispetto a quello delle prove in batch.

4 CONCLUSIONI

A livello europeo il biodiesel per autotrazione è normato dalla EN 14214 che stabilisce dei limiti di conversione ben precisi, quindi appare evidente che siano questi a definire quando una reazione di transesterificazione sia da ritenere conclusa. Nel grafico seguente (Figura 3) vengono riportate le riduzioni percentuali dei tempi di conversione ottenute con una prova svolta con gli *Us* (A6) rispetto a quella svolta senza il loro ausilio (A0). Tali valori sono stati ottenuti estrapolando dai grafici delle due prove i tempi di reazione relativi a determinati contenuti di TG presi come riferimento.

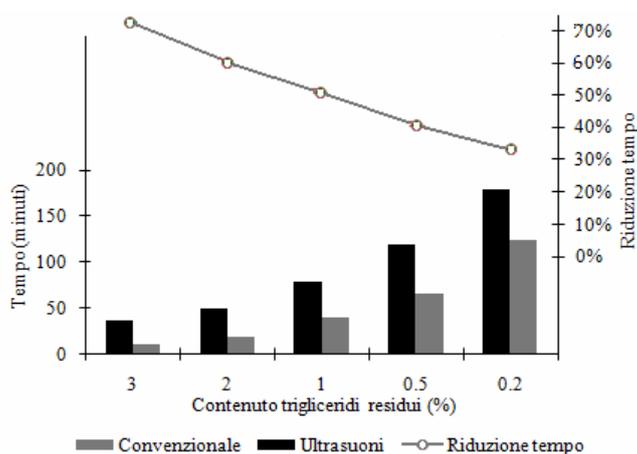


Figura 3. Riduzioni percentuali dei tempi di conversione ottenute con gli *Us* a diversi livelli di trigliceridi residui.

Come si può notare la riduzione percentuale del tempo di reazione necessario per raggiungere i diversi contenuti di TG, diminuisce col procedere della reazione. Questo porta a concludere che se si termina la reazione con contenuti di TG prossimi al 3,0 %, il tempo di reazione necessario è di circa 120 minuti.

utilizzando gli *Us* si possono avere riduzioni dei tempi anche del 60-70%, mentre per ottenere una conversione in linea con la EN 14214 tale riduzione è molto più contenuta (circa il 30% in condizioni di input energetico elevato).

Considerando che il presente lavoro si è posto l'obiettivo di trasferire i risultati su un impianto reale si è cercato di ottenere le massime riduzioni del tempo di reazione con input energetici sostenibili. In proposito, nelle prove svolte con la cella a "manicotto" si è scelto quindi di lavorare con la potenza minima del generatore di *Us* (110 W). Dai risultati è emerso che gli *Us* hanno ridotto il tempo di reazione di circa il 20%. Tale risultato è dovuto, oltre che alla bassa potenza impiegata, anche all'introduzione delle tubature da 6 mm, che hanno incrementato l'efficienza del processo a prescindere dall'utilizzo o meno degli *Us*, velocizzando la prima fase di reazione, nella quale gli *Us* esplicano la loro azione con più efficienza. In conclusione quindi, più il processo di transesterificazione mediante agitazione convenzionale è efficiente, minore è il miglioramento ottenibile in termini di maggior velocità di processo integrando nel sistema la tecnologia degli *Us*. Tale soluzione resta valida invece in quei sistemi caratterizzati da basse velocità di reazione.

Se i risultati fossero trasferiti linearmente su un impianto reale discontinuo da 20 m³/ciclo, per ottenere la stessa riduzione del tempo di reazione occorrerebbe un impianto a *Us* di circa 400 kW.

Nell'ottica di una produzione di biodiesel fuori dalla specifica europea, (ad es. 3% TG) le riduzioni di tempo ottenibili sono di circa il 50%.

Ringraziamenti. Gli autori ringraziano la C&T S.p.A per la fornitura del materiale necessario alla sperimentazione.

BIBLIOGRAFIA

- Stavarache C., Vinatoru, M., Nishimura R., Maeda Y. Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy, *Ultrasonics Sonochemistry*, 2005, 12 (5), 367-372.
- Noureddini H., Zhu D. *Journal of American Oil Chemistry Society*, 1997 74, 1457.
- Ma F., Hanna M.A., *Bioresource Technology* 1999, 70, 1.
- Schuchardt U., Sercheli R., Vargas R.M., *Journal of Brazilian Chemistry Society*, 1998, 9, 199
- T.J.Mason, *Practical Sonochemistry*, Ellis Horwood Ltd, 1991.
- Colucci J.A., Borrero E.E., Alape F. Biodiesel from an alkaline transesterification reaction of soybean oil using ultrasonic mixing, *Journal of American Oil Chemistry Society*, 2005, 82, 525-530.
- Stamenkovic Olivera S., Lazic M.L., Todorovic Z.B., Veljkovic V.B., Skala D.U. The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil, *Bioresource Technology*, 2007, 98, 2688-2699.